

ANIONIC CHARGE TYPE SEMITRANSSPARENT COMPOSITE MEMBRANE

Publication number: JP4317732 (A)

Publication date: 1992-11-09

Inventor(s): KATAYAMA SHINTARO +

Applicant(s): TOKUYAMA SODA KK +

Classification:

- international: **B01D71/52; B01D71/82; B01D71/00; (IPC1-7): B01D71/52; B01D71/82**

- European:

Application number: JP19910085153 19910417

Priority number(s): JP19910085153 19910417

Abstract of JP 4317732 (A)

PURPOSE: To obtain a composite membrane excellent in fractionating performance over a medium- to low-molecular weight range by forming a thin layer of sulfonation product of polyaryl ether ketone having a specific repeating unit on the surface of a porous membrane having an anisotropic structure. **CONSTITUTION:** The sulfonation product of the polyaryl ether ketone having the repeating unit represented by the structural formula is dissolved in an org. solvent such as methyl alcohol and ethyl alcohol to prepare a membrane forming solution. A porous membrane having an anisotropic structure is immersed in an aq. solution of the filler consisting of a water-soluble, and involatile org. compound such as ethylene glycol, diethylene glycol and glycerol to replace the water contained in the membrane with the filler. By the subsequent evaporation and drying, the porous membrane treated with the filler is obtained. After coating the porous membrane having the anisotropic structure with the aforesaid membrane forming solution, the solution is evaporated to obtain an anionic charge type semitransparent composite membrane. The composite membrane thus obtained is extremely effective for separating biological substance such as protein, peptide and amino acid.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-317732

(43) 公開日 平成4年(1992)11月9日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

弁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 71/52

8822-4D

71/52

5 0 0 8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平3-85153

(71) 出願人 000003182

徳山曹達株式会社

山口県徳山市御影町1番1号

(22) 出願日 昭和63年(1991)4月17日

(72) 発明者 片山 信太郎

山口県徳山市御影町1番1号 徳山曹達株

式会社内

(54) 【発明の名称】 アニオン荷電型半透性複合膜

(57) 【要約】

【目的】 中低分子量の領域で且つイオン性の物質に対して、式(A)の繰り返し単位を有する膜に優れた透水性、耐久性も良好な半透性複合膜を提供する。



(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリアリーールエーテルケトンのスルホン化物からなる

層を形成させたアニオン荷電型の半透性複合膜

1

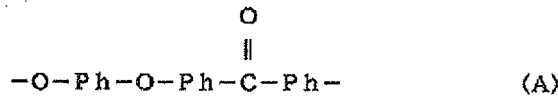
2

【特許請求の範囲】

*下記式(A)の繰り返し単位A

【請求項1】 異方性構造を有する多孔質膜の表面に、*

【化1】



(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリアリーールエーテルケトンのスルホン化物からなる薄層を形成させたアニオン荷電型半透性複合膜

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液状混合物の選択分離、特に同様の分子量を有する電気的中性物質と荷電物質との選択分離に有用なアニオン荷電型半透性複合膜に関する。

【0002】

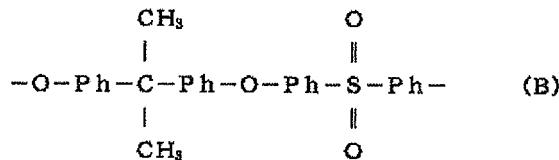
【従来の技術及びその問題点】 一般に膜処理による溶液、液体混合物等の液体状混合物から特定の成分を選択的に透過させて分離、濃縮、精製を行う方法は、省エネルギープロセスであり広く実用に供されている。特に最近、膜処理方法は、食品加工、医薬品工業、水処理などの各種分野に適用されている。

※【0003】 このような膜処理法において、中低分子量、即ち分子量が50~2000程度である成分を、種々の分子量を有する液体状混合物の中から選択的に分離すること（以下、分画ともいう）ができ、さらに同様の分子量であっても荷電の有無により分離ができるとされる荷電型半透性膜の開発に対する要望は強く、種々の研究がなされている。そのひとつに、膜に負の電荷を固定したアニオン荷電型半透性膜がある。

10

【0004】 従来、アニオン荷電型半透性膜としては、ポリスルホン、ポリエーテルイミド等のスルホン化物を膜素材とした均一膜や不均一膜が知られている。例えば、特開昭50-99973公報及び特開昭51-146379公報には、下記式(B)の繰り返し単位

【化2】

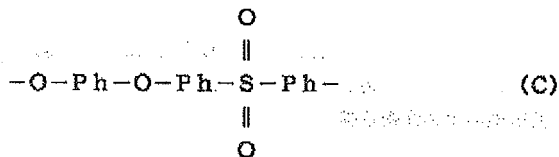


(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリスルホンのスルホン化物よりなる半透膜を異方性の構造を有する限外濾過膜上に積層させてなる複合半透膜が開示されている。しかしながら、このようなポリスルホンのビスフェノールA部の2つのベンゼン環のうち、いずれか一方がモノスルホン化されたとき、かかるポリスルホンのスルホン化物は理論イオン交換容量が1.9m当量/樹脂gと低く、しかもイオン交換容量が1.5m当量/樹脂g以上となるようにスルホン化反★

30★応を行った場合は、該スルホン化物が水に対して可溶性の性状を示すため、水系溶液を処理することの多い半透膜としての使用に耐えない。また、特公平2-52528号公報では、上記式(B)の繰り返し単位を有するポリスルホンよりなる異方性構造を有する限外濾過膜上に、下記式(C)の繰り返し単位

【化3】



(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリスルホンのスルホン化物よりなる半透膜を積層させてなる複合半透膜およびその製造方法が開示されている。しかしながら、このようなポリスルホンの2つのエーテルに挟まれたベンゼン環がモノスルホン化されたとき、ポリスルホンのスルホン化物は理論イオン交換容量が2.4m当量/樹脂gであり充分ではなく、しかもイオン交換容量が2.0m当量/樹脂g以上となる

50 ようにスルホン化反応を行った場合は、該スルホン化物が水に対して可溶性の性状を示すため、水性媒体を含む溶液を処理することが多い半透膜として不適当であると明記されている。さらに、これらの複合膜における膜の有するスルホン酸基の効果は、親水性の向上による透過流束の増加に留まっており、膜の固定電荷を利用したイオン性物質の分離を行うまでには至っていない。即ち、

これらの複合膜は、分画性能、透過流束、耐久性等の点でユーザーの要求を満足させていないのが現状である。

*いては、下記式(A)の繰り返し単位

【化4】

【0005】一方、特公昭63-51174号公報にお*

O

||

-O-Ph-O-Ph-C-Ph-

(A)

(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリアリールエーテルケトン(以下「ポリアリールエーテルケトン」と略す)を濃硫酸にてスルホン化してなる皮膜形成性のスルホン化ポリアリールエーテルケトン樹脂及びその製造方法が開示されている。このようなポリアリールエーテルケトンの2つのエーテルに挟まれたベンゼン環がモノスルホン化されたとき、該ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物は理論イオン交換容量が2.6m当量/樹脂gと非常に高く、しかも可成の量の水(例えば、自重の20重量%の水)を含んだ場合でさえもかなりの強度を保有することが特徴として記載されており、限外濾過工程における膜素材として潜在的に有用であることが言及されている。また、特開平2-237628号公報あるいは特開平3-21333号公報においては、上記した式(A)の繰り返し単位を有するポリアリールエーテルケトンのスルホン化物または該スルホン化物と種々のポリスルホンとの混合物からなる選択透過性膜およびその製造方法が開示されている。いづれもポリアリールエーテルケトンのスルホン化物単独または該スルホン化物と種々のポリスルホンとの混合物を非プロトン性有機溶剤であるN,N'-ジメチルホルムアミドやN-メチル-2-ピロリドン等に溶解した後に、従来公知の相転換法(キャスト法)により製膜して得られる一枚ものの選択透過性膜である。そのため、これらの選択透過性膜は、選択活性層の緻密化が充分でなく、前記した異方性構造を有する多孔質膜に複合化膜よりも、目標とする中低分子量領域での分画性及び溶液の処理速度において劣るという問題がある。

※ジメチルホルムアミドやN-メチル-2-ピロリドン等

に溶解した後に、従来公知の相転換法(キャスト法)により製膜して得られる一枚ものの選択透過性膜である。

そのため、これらの選択透過性膜は、選択活性層の緻密化が充分でなく、前記した異方性構造を有する多孔質膜に複合化膜よりも、目標とする中低分子量領域での分画性及び溶液の処理速度において劣るという問題がある。

【0006】したがって、本発明の目的は、上記した問題点に鑑み、中低分子量領域での分画性に優れ、なおかつ透水性、耐久性に優れた半透性複合膜を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、イオン性の物質を良好に分離し得るアニオン荷電型の半透性複合膜を提供することにある。

【0007】本発明によれば、異方性構造を有する多孔質膜の表面に、下記式(A)の繰り返し単位

【化5】

【化6】

【化7】

【化8】

【化9】

【化10】

【化11】

【化12】

【化13】

【化14】

【化15】

【化16】

【化17】

【化18】

【化19】

【化20】

【化21】

【化22】

【化23】

【化24】

【化25】

【化26】

【化27】

【化28】

【化29】

【化30】

【化31】

【化32】

【化33】

【化34】

【化35】

【化36】

【化37】

【化38】

【化39】

【化40】

【化41】

【化42】

【化43】

【化44】

【化45】

【化46】

【化47】

【化48】

【化49】

【化50】

【化51】

【化52】

【化53】

【化54】

【化55】

【化56】

【化57】

【化58】

【化59】

【化60】

【化61】

【化62】

【化63】

【化64】

【化65】

【化66】

【化67】

【化68】

【化69】

【化70】

【化71】

【化72】

【化73】

【化74】

【化75】

【化76】

【化77】

【化78】

【化79】

【化80】

【化81】

【化82】

【化83】

【化84】

【化85】

【化86】

【化87】

【化88】

【化89】

【化90】

【化91】

【化92】

【化93】

【化94】

【化95】

【化96】

【化97】

【化98】

【化99】

【化100】

【化101】

【化102】

【化103】

【化104】

【化105】

【化106】

【化107】

【化108】

【化109】

【化110】

【化111】

【化112】

【化113】

【化114】

【化115】

【化116】

【化117】

【化118】

【化119】

【化120】

【化121】

【化122】

【化123】

【化124】

【化125】

【化126】

【化127】

【化128】

【化129】

【化130】

【化131】

【化132】

【化133】

【化134】

【化135】

【化136】

【化137】

【化138】

【化139】

【化140】

【化141】

【化142】

【化143】

【化144】

【化145】

【化146】

【化147】

【化148】

【化149】

【化150】

【化151】

【化152】

【化153】

【化154】

【化155】

【化156】

【化157】

【化158】

【化159】

【化160】

【化161】

【化162】

【化163】

【化164】

【化165】

【化166】

【化167】

【化168】

【化169】

【化170】

【化171】

【化172】

【化173】

【化174】

【化175】

【化176】

【化177】

【化178】

【化179】

【化180】

【化181】

【化182】

【化183】

【化184】

【化185】

【化186】

【化187】

【化188】

【化189】

【化190】

【化191】

【化192】

【化193】

【化194】

【化195】

【化196】

【化197】

【化198】

【化199】

【化200】

【化201】

【化202】

【化203】

【化204】

【化205】

【化206】

【化207】

【化208】

【化209】

【化210】

【化211】

【化212】

【化213】

【化214】

【化215】

【化216】

【化217】

【化218】

【化219】

【化220】

【化221】

【化222】

【化223】

【化224】

【化225】

【化226】

【化227】

【化228】

【化229】

【化230】

【化231】

【化232】

【化233】

【化234】

【化235】

【化236】

【化237】

【化238】

【化239】

【化240】

【化241】

【化242】

【化243】

【化244】

【化245】

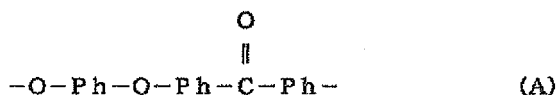
【化246】

【化247】

【化248】

【化249】

【化250】



(但し、Phはパラフェニレン基)

よりなるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物により形成される。該ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物は、一般に前述の繰返し単位Aを有するポリアリールエーテルケトンを97%以上の濃硫酸中に加え、常温にて数時間から数日間、好ましくは1~3日間、緩やかに攪拌することによって得られる。その際、反応開始直後から2から5時間の間は反応容器を氷水等の冷却材を用いて反応温度を0℃以下に保つことにより初期のスルホン化反応の速度を緩め、また反応熱による樹脂の分解を抑えることは、均一なスルホン化物を得る手法として有効である。また、溶媒となる濃硫酸にクロルスルホン酸等の従来公知のスルホン化試薬を適量混合させることも、樹脂のスルホン化の効率を高める手法として有効である。反応後、得られた粘潤な反応液を水中、あるいは氷水中に投じた後、洗浄に用いた水が中性になるまで十分に水洗し、濾別することにより、スルホン化ポリアリールエーテルケトン樹脂を得ることができる。原料として用いるポリアリールエーテルケトンは粉末状、シート状あるいはペレット状のいづれでもよいが、スルホン化反応をより効率的に行うためには表面積の大きい粉末状が好ましい。また、原料として用いるポリアリールエーテルケトンの分子量は、5,000~200,000、好ましくは10,000~50,000である。上記した化学式(A)の繰返し単位よりなるポリアリールエーテルケトンにおいて、二つのエーテル基に挟まれた芳香環のすべてがモノスルホン化されたとき、かかるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の理論イオン交換容量は2.6m当量/樹脂gであるが、本発明において用いるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物は、イオン交換容量が0.5~2.5m当量/樹脂gである。その理由はイオン交換容量が0.5m当量/樹脂g以下の場合、該スルホン化物は適当な有機溶媒に溶解しないため製膜が著しく困難となり、一方、イオン交換容量が2.5m当量/樹脂g以上の場合、該スルホン化物は水溶性となるために水性媒体を含む液体を処理することが多い半透膜としての使用に適さないためである。本発明で特に好ましく用いられるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物は、イオン交換容量が1.8~2.3m当量/樹脂gを示すものである。

【0011】本発明においてポリアリールエーテルケトンのスルホン化物が有するスルホン酸基は、式-SO₃Xで表され、ここでXは水素イオン、金属イオン類または有機イオン類を示す。上記したポリアリールエーテルケトンのスルホン化物を金属イオン含有水溶液で処理すれば、スルホン酸基を金属塩とすることができる。金属

イオンとしては、例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン等の一価イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、バリウムイオン等の二価イオン、あるいはそれ以上の多価の金属イオンである。該スルホン酸基を一価の金属塩にするのは製膜の前後どちらでもかまわないが、多価の金属塩にするのは製膜の後でなければならない。該スルホン酸基を多価の金属塩にすると、イオン架橋構造を形成するため見かけの分子量が増加し、有機溶剤に溶解しない場合が多く製膜が著しく困難となるためである。逆に、製膜後に該スルホン酸基を多価の金属塩にすることにより、膜の分画性および耐久性を向上させることができるが有用である。また、有機イオン類、例えば、水酸化テトラメチルアンモニウム、塩化テトラエチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム等の1価の有機イオン類の水溶液で処理することにより、該スルホン酸基を対応するアンモニウム塩とすることができる。このような一価の有機アミン類の水溶液で処理することによりアンモニウム塩となったスルホン酸基を有するポリアリールエーテルケトンは有機溶剤に溶け易くなるため、製膜前にかかる処理を施すことが推奨される。さらに、製膜後に、例えば、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルプロピレンジアミン、N,N,N',N'-テトラエチルヘキサレンジアミン等をヨウ化メチル、ヨウ化エチル等の4級化試薬を用いて4級化した1分子中に4級化窒素原子を2つ以上有する多価の有機イオン化合物を水またはヘキサン等の適当な有機溶剤に溶解した溶液で処理することにより、ポリアリールエーテルケトンのスルホン酸基は対応するアンモニウム塩となり、該多価有機イオン化合物により架橋構造を有することになるため、多価の金属塩処理の場合と同様に膜の分画性および耐久性を向上させることができるが有用である。

【0012】本発明によるアニオン荷電型半透性複合膜は、前記ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物を有機溶剤に溶解して製膜溶液とし、別に予め目詰め剤水溶液に浸漬し、乾燥させた異方性構造を有する多孔質膜上に、上記製膜溶液を塗布した後、溶剤を蒸発させることにより製造することができる。

【0013】本発明における製膜溶液を調製するための有機溶剤としては、アルコール類が好適に用いられる。この溶剤は、一般にポリアリールエーテルケトンのスルホン化物に対する溶解性に優れ、支持膜となる異方性構造を有する多孔質膜を溶解しないからである。上記アル

コール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*s-o-プロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等を挙げることができる。特にメチルアルコールが前記ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の溶解性に優れるばかりでなく、高揮発性であるために好ましく用いられる。しかし、用いる前記ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物のスルホン化度および分子量によっては上記アルコール類に溶解しないか、または膨潤するのみの場合もあるが、このようなポリアリールエーテルケトンのスルホン化物も、上記アルコール類に少量の非プロトン性極性有機溶剤を添加してなる混合溶媒にはよく溶解する。非プロトン性極性有機溶剤としては、例えば*N*-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド等が好ましく用いられる。かかる混合溶剤において、非プロトン性極性有機溶剤の混合割合は上記アルコール類100重量部について3重量部以下、特に1重量部以下にするのが好ましい。また、非プロトン性極性有機溶剤が3重量部よりも多いときは、製膜溶液を乾燥させた異方性構造を有する多孔質膜上に塗布したとき、この多孔質膜が溶解し、または膨潤し、膜性能の良好な半透性複合膜を得ることが困難となるからである。製膜溶液におけるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の濃度は、この重合体の形成する薄層の膜厚にも関係するが、通常、0.01~15重量%、好ましくは0.05~5重量%の範囲である。

【0014】製膜溶液が塗布される異方性構造を有する多孔質膜は、予め目詰め処理を行う必要がある。なぜなら、上記の製膜溶液に含まれるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物が、多孔質膜中に浸透しポリアリールエーテルケトンのスルホン化物を凝固させたとき、多孔質膜中の微孔を閉塞するからである。この目詰め処理は、通常、含水膜として得られる異方性構造を有する多孔質膜を、水溶性であり、かつ不揮発性である有機化合物からなる目詰め剤の水溶液に浸漬し、含水膜中の水と置換し、その後、水を蒸発させて乾燥させることにより行われる。上記の目詰め剤としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、等の多価アルコール、または、例えば乳酸、ヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸が好ましく用いられる。特に、本発明においては、製膜溶液中のポリアリールエーテルケトンのスルホン化物を溶解あるいは膨潤させない目詰め剤であるグリセリン、1,4-ブタンジオール、乳酸が好ましく用いられる。目詰め剤水溶液の濃度は、通常1~90重量%の範囲であり、特に10~30重量%の範囲が好適である。

【0015】上記した目詰め剤水溶液に含水状態にある異方性構造を有する多孔質膜を浸漬し、微孔中の水を目

詰め剤水溶液に置換した後、風乾あるいは必要に応じて加熱して水を蒸発させ多孔質膜を乾燥させる。この処理によって、多孔質膜の有する微孔内に目詰め剤を存在させ、微孔を収縮させることなく多孔質膜を乾燥状態にすることができる。その際の乾燥温度は特に制限されるものではないが、通常、0~100℃、好ましくは20~80℃である。また、乾燥に要する時間は、通常、1分から10時間であるが、目視により異方性構造を有する多孔質膜の表裏の両面において目詰め剤水溶液が、均一に乾燥状態になったことを確認できれば特に制限されない。

【0016】次いで、このような乾燥状態にある異方性構造を有する多孔質膜上に前記製膜溶液を塗布し、溶剤を蒸発除去して、本発明のアニオン荷電型半透性複合膜を得る。多孔質膜に製膜溶液を塗布する方法としては、例えば多孔質膜を製膜溶液上に浮かべる方法、多孔質膜上に製膜溶液を流延する方法、製膜溶液をスプレーする方法、あるいは製膜溶液に一定時間浸漬する方法が挙げられる。次いで、製膜溶液を塗布された多孔質膜は、製膜溶液の溶剤を一般に風乾によりほとんどを蒸発除去した後、必要に応じて加熱によって溶剤を完全に除去する。この加熱温度は、通常150℃以下であり、好ましくは100~120℃である。加熱に要する時間は、特に制限されないが、通常1分から10時間あるいはそれ以上であり、好ましくは5~60分の範囲である。

【0017】本発明により得られるアニオン荷電型半透性複合膜におけるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物に基づく薄層の厚みは、製膜溶液におけるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の濃度や、支持膜へのキャスト厚にもよるが、膜の透水速度を高くするには薄い方がよく、膜の機械的強度を高めるには逆に厚い方がよい。したがって、特に制限されるものではないが、通常0.01~5μmの範囲にあるのが好ましい。

【0018】

【効果】本発明の荷電型半透性複合膜では、膜の表面層に存在するスルホン酸基の負電荷の作用により、分子量あるいは分子径が同程度の荷電分子と非荷電分子とを含む溶液を濾過することにより、該非荷電分子だけが透過し、負に荷電した分子が残留するとか正に荷電した分子だけが透過し、非荷電分子が残留するというふうな分離が可能であるため、例えば蛋白質、ペプチド、アミノ酸等の生体物質の分離において極めて有効である。

【0019】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。なお、実施例及び比較例に示す透水性は、東洋濾紙製のパッチ式限外濾過装置（有効膜面積12.5cm²）を用いて、純水を用いて操作圧4kg/cm²で測定した流量である。また溶質の透過性は、同じ装置を用いて、同じ操作圧における所定の重量平均分子量を有する単分散ポ

リエチレングリコール (PEG) の水溶液 (濃度 1, 000 ppm) を用いて測定し、この原液の体積が 1/5 に達した際の阻止率 (%) を下記式で算出した。その*

* 際、透過液及び阻止液の濃度は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した。

透過液の濃度 (ppm)

$$\text{阻止率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{透過液の濃度 (ppm)}}{\text{阻止液の濃度 (ppm)}}\right) \times 100$$

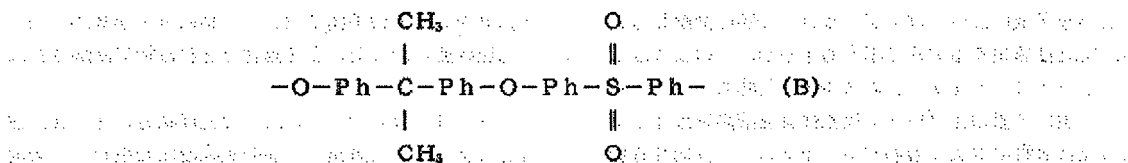
阻止液の濃度 (ppm)

【0020】実施例1

* 下記式 (B) の繰り返し単位

(1) 異方性構造を有する多孔質膜の製造

* 【化7】



(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するUdelポリスルホン (ペレット状、アモコケミカルジャパン製、重量平均分子量35,000) 3.0g、ポリビニルピロリドンK-30 (和光純薬製、重量平均分子量10,000) 5g、N-メチル-2-ピロリドン1.50gよりなる混合物を室温において10時間攪拌した後、粘度30ポイズの溶液を得た。次いで、この溶液をガラス板上に約300μmの厚さで流延した後、5℃の純水に浸漬して凝固させることにより、厚さ約100μmのポリスルホン膜を得た。さらに、60℃の温水に1時間の浸漬処理を行った。このポリスルホン膜は、走査型電子顕微鏡により膜の断面の観察を行ったところ、膜の表層部に厚さ約2μmの緻密な構造を有する層が確認され、その他の部分はいわゆる指状構造と呼

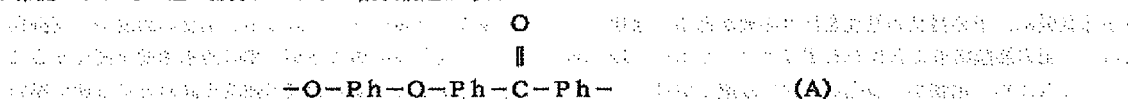
★ばれる多孔質な層であった。

【0021】このポリスルホン膜について、純水の透過流束を測定した結果、1340 l/m²・hであった。また、重量平均分子量が21,000であるPEGの単分散水溶液 (濃度1,000 ppm) の透過性を測定した結果、阻止率は99.1%であった。同様に、重量平均分子量が2,000であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は5.3%であった。

【0022】(2) ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の製造

* 下記式 (A) の繰り返し単位

【化8】



(但し、Phはパラフェニレン基)

を有するポリアリールエーテルケトン Victrex 450 P (粉末状、住友化学製) 2.0gを9.7%濃硫酸18.0gに加え、0℃にて緩やかに2時間攪拌した。その後、温度を25℃に上げ、さらに46時間緩やかに攪拌し、粘稠な反応液を得た。これを水中に徐々に投入してポリアリールエーテルケトンのスルホン化物を凝固させた。水にて洗浄を行い、洗浄液が中性になるまで、繰り返し洗浄した後これを濾別した。その後、風乾し、さらに60℃にて減圧乾燥を行った。

【0023】このようにして得られたポリアリールエーテルケトンのスルホン化物は、イオン交換容量が2.1m当量/樹脂gであった。

【0024】(3) アニオン荷電型半透性複合膜の製造 上記ポリスルホン膜を目詰め材としてのグリセリンの10%水溶液に (25℃) 1時間浸漬し、次いで、約60℃の乾燥器内で30分間乾燥させた。次いで、上記ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物をメチルアル

コールに溶解して、1.10重量%に調製し、この溶液を上記ポリスルホン膜上に約100μmの厚みに塗布した。これを室温にて放置し、ほとんどの溶媒が蒸発したことを確認した後、60℃の温度に5分間加熱して、本発明によるアニオン荷電型半透性複合膜を得た。この得られたアニオン荷電型半透性複合膜は、走査型電子顕微鏡により膜の断面を観察した結果、ポリスルホン膜の緻密層上に厚みが約1μmであるポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の薄層が観察された。

【0025】このアニオン荷電型半透性複合膜について、純水の透過流束を測定した結果、48.5 l/m²・hであった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は99.0%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は92.3%であった。

【0026】実施例2

実施例1において、目詰め剤水溶液として30%グリセリン水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてアニオン荷電型半透性複合膜を得た。

【0027】この半透性複合膜について、純水の透過流量を測定した結果、 $49.81/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.6%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.6%であった。

【0028】実施例3

実施例1において、目詰め剤水溶液として10%乳酸水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にしてアニオン荷電型半透性複合膜を得た。

【0029】この半透性複合膜について、純水の透過流*

表1

溶媒種	製膜溶液濃度 (重量%)	純水透過流量 ($1/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)	重量平均分子量 960のPEG 阻止率 (%)
メチルアルコール	0.5	53.6	88.2
	2.5	46.2	91.5
	5.0	43.1	91.5
	10.0	40.2	92.1
エチルアルコール	0.5	54.2	89.9
	1.0	48.9	90.5
	2.5	46.1	92.3
	5.0	42.3	92.6
n-プロピルアルコール	0.5	52.0	88.2
	1.0	49.2	90.1
	2.5	47.5	92.3
	5.0	43.1	92.3
iso-プロピルアルコール	0.5	53.2	88.6
	1.0	49.2	91.3
	2.5	47.3	91.8
	5.0	44.3	92.2
—— (比較例)	——	1298.5	2.5

【0031】実施例5

実施例1で得たアニオン荷電型半透性複合膜について、その負電荷の効果を調べるために、カチオン性物質である4級アンモニウム塩及びアニオン性物質である有機酸

*東を測定した結果、 $48.71/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.3%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.2%であった。

【0030】実施例4

実施例1において、製膜溶液における溶媒種及びポリアリールエーテルケトンのスルホン化物の濃度を種々変化させた以外は、実施例1と同様にしてアニオン荷電型半透性複合膜を得た。このようにして得られたそれぞれのアニオン荷電型半透性複合膜について、その膜性能を表1に示す。なお、表1中の(比較例)は、実施例1において製造したポリスルホン膜そのものである。

【表1】

の水溶液(濃度100.0ppm)の透過試験を行った結果を表2に示す。

【表2】

表2

	溶 質	分子量	溶液のpH	阻止率 (%)
カ チ オ ン 性 物 質	テトラメチルアンモ ニウムクロライド	110	5.7	0.2
	テトラエチルアンモ ニウムクロライド	166	5.6	0.6
	テトラプロピルチルア ンモニウムクロライド	222	5.6	1.2
	テトラブチルアンモ ニウムクロライド	278	5.5	2.0
	ア ニ オ ン 性 物 質			
ア ニ オ ン 性 物 質	乳 酸	90	2.1	88.5
	こ は く 酸	118	3.2	91.2
	り ん じ 酸	134	3.4	93.2
	酒 石 酸	150	3.6	94.5
	く え ん 酸	182	3.7	96.1

【0032】実施例6

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を0.1Nの塩化ナトリウム水溶液に室温で2時間浸漬し、イオン交換反応により、該膜の有するスルホン酸基の対イオンを水素イオンからナトリウムイオンに変えた。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0033】この膜について、純水の透過流束を測定した結果、 $49.8 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水液の透過性を測定した結果、阻止率は97.6%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は92.6%であった。

【0034】実施例7

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を0.1Nの塩化カルシウム水溶液に室温で2時間浸漬し、イオン交換反応により、該膜の有するスルホン酸基の対イオンを水素イオンからカルシウムイオンに変え、イオン架橋させた。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0035】この膜について、純水の透過流束を測定した結果、 $50.2 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水液の透過性を測定した結果、阻止率は99.2%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は95.5%であった。

【0036】実施例8

実施例7において得たカルシウム型のアニオン荷電型半透性複合膜をメチルアルコールに室温で2時間浸漬した。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0037】この膜について、純水の透過流束を測定し

た結果、 $48.5 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水液の透過性を測定した結果、阻止率は98.2%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は92.5%であった。

【0038】実施例9

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を0.1Nの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に室温で2時間浸漬し、イオン交換反応により、該膜の有するスルホン酸基の対イオンを水素イオンからテトラメチルアンモニウムイオンに変えた。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0039】この膜について、純水の透過流束を測定した結果、 $47.5 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水液の透過性を測定した結果、阻止率は98.8%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は92.3%であった。

【0040】実施例10

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を0.2モルのN, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンと0.1モルのヨウ化メチルを1Lの水に溶解させた水溶液に室温で2時間浸漬し、イオン交換反応により、該膜の有するスルホン酸基を該4級化有機イオンでイオン架橋させた。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0041】この膜について、純水の透過流束を測定した結果、 $49.5 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水液の透

過性を測定した結果、阻止率は99.4%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は94.6%であった。

【0042】実施例11

実施例10において得た4級化有機イオンによるイオン架橋構造を有するアニオン荷電型半透性複合膜をメチルアルコールに室温で2時間浸漬した。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0043】この膜について、純水の透過流束を測定した結果、 $49.81 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.9%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.7%であった。

【0044】実施例12

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜について、その耐熱性を調べるために、95℃の熱水中に30分間浸漬し、純水の透過流束および重量平均分子量960のPEGの阻止率を測定した。さらに、同様の処理を繰り返し行い、同様の膜性能の測定を行った。その結果を表3に示す。

【表3】

表3

	純水透過流束 ($\text{l/m}^2 \cdot \text{hr}$)	重量平均分子量 960のPEG 阻止率 (%)
未処理	48.5	92.3
1回目	48.4	91.2
2回目	48.6	92.5
3回目	48.7	93.1
4回目	49.0	91.6
5回目	47.9	91.9
6回目	49.1	92.6
7回目	48.2	91.6
8回目	48.6	92.3
9回目	49.1	91.5
10回目	48.9	92.4

【0045】実施例13

実施例1において得られたアニオン荷電型半透性複合膜の耐酸性を調べるために、25℃の0.5N塩酸に2日間浸漬した。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0046】この膜について、純水の透過流束を測定した結果、 $47.91 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.6%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.8%であった。

【0047】実施例14

実施例1において得たアニオン荷電型半透性複合膜を25℃の耐塩基性を調べるために、0.5N水酸化ナトリウム水溶液に2日間浸漬した。次いで、純水で十分に洗浄した。

【0048】この膜について、純水の透過流束を測定した結果、 $48.61 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は98.9%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は91.2%であった。

【0049】比較例1

スルホン化ポリアリールエーテルケトンの半透膜の特開平2-23768公報に記載の方法に準じて製造した。すなわち、前記の式(A)の繰り返し単位よりなるポリアリールエーテルケトン18gを97%濃硫酸に加え、常温にて48時間緩やかに攪拌しながら反応させ、次いでこの反応液を水中に投入して、樹脂分を凝固させ、洗浄液が中性になるまで十分に洗浄し、50℃にて乾燥させた。このようにして得られたポリアリールエーテルケトンのスルホン化物はイオン交換容量が1.6ミリ当量/樹脂gであった。次いで、該ポリアリールエーテルケトンのスルホン化物をN-メチル-2-ピロリドンに溶解し、樹脂の濃度が20重量%の均一な製膜溶液を得、これをガラス板上に180 μm の厚さに流延し、直ちに常温の塩化ナトリウム10重量%水溶液に浸漬し、膜を得た。

【0050】この膜について、純水の透過流束を測定した結果、 $38.91 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ であった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は59%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は32%であった。

【0051】比較例2

前記した式(B)の繰り返し単位を有するポリスルホンからなる異方性構造を有する限外濾過膜の表面に、前記した式(C)の繰り返し単位を有するポリスルホンのスルホン化物よりなる均質な半透膜を積層させた複合半透性膜を特公平2-52528公報に記載の方法に準じて製造した。

【0052】すなわち、まず式(C)の繰り返し単位よりなるポリスルホンを製造するために、ヒドロキノン13.2gを攪拌器、窒素ガス導入管、水抜き管及び温度計を備えたフラスコに入れ、これにスルホラン100mlとキシレン50mlを加えた。マントルヒーターによる加熱下に攪拌しながら、150℃で1時間還流を行い、この際、水約3mlを抜き出した。次いで、温度を110℃まで下げ、4,4'-ジクロルジフェニルスルホン34.5gと炭酸カリウム20.7gを加えて重合反応を開始した。155℃で50分間還流した後、50

分間の間に水を抜きながら、200℃まで昇温し、さらに、200～215℃で30分間還流を続けた。この反応の間に抜き出された水量は3.6mlであった。次いで、反応液にスルホラン80mlを加え、100℃まで降温し、ジクロルメタン20mlを加えた。このようにして得た反応混合物を純水中に投じて、ポリスルホンを凝固させ、一晚放置した。これを濾別し、ミキサーで粉碎し、純水とイソプロピルアルコールで洗浄した後、80℃の温度で6時間乾燥した。上記のようにして得た繰り返し単位Cよりなるポリスルホン10gを97%濃硫酸80mlに加え、常温にて4時間緩やかに撈拌しながら反応させ、次いでこの反応液を水中に投入して、樹脂分を凝固させ、洗浄液が中性になるまで十分に洗浄し、50℃にて7時間真空乾燥させた。このようにして得られたポリスルホンのスルホン化物はイオン交換容量が1.9m当量/樹脂gであった。

【0053】また一方で、実施例1で得た式(B)の繰り返し単位を有するポリスルホンからなる異方性限外濾過膜を80℃の温水中に1時間浸漬した後、25℃で10重量%の1,4-ブタンジオール水溶液に1時間浸漬し、次いで、約60℃の乾燥器中に5分間放置して乾燥させた。

【0054】上記した式(C)の繰り返し単位を有するポリスルホンのスルホン化物をエチレングリコールモノメチルエーテル溶解し、1.0重量%の均一な製膜溶液を得、これを式(B)の繰り返し単位を有するポリスルホンからなる異方性限外濾過膜上に塗布し、室温にて放置して、ほとんどすべての溶剤を蒸発させて除去した後、60℃で5分間加熱して、アニオン荷電型半透性複合膜を得た。

【0055】このアニオン荷電型半透性複合膜について、純水の透過流速を測定した結果、19.7l/m²・hrであった。また、重量平均分子量が2,000であるPEGの単分散水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は92.6%であった。同様に、重量平均分子量が960であるPEG水溶液の透過性を測定した結果、阻止率は82.8%であった。

【0056】比較例3

比較例2で得られたアニオン荷電型半透性複合膜について、その負電荷の効果を調べるために、カチオン性物質である4級アンモニウム塩及びアニオン性物質である有機酸の水溶液(濃度1000ppm)の透過試験を行った結果を表4に示す。

【表4】

表4

	溶 質	分子量	溶液のpH	阻止率(%)
カチオン性物質	テトラメチルアンモニウムクロライド	110	5.7	21.5
	テトラエチルアンモニウムクロライド	186	5.6	25.4
	テトラプロピルチルアンモニウムクロライド	222	5.6	27.4
	テトラブチルアンモニウムクロライド	278	5.5	29.5
	テトラオクチルアンモニウムクロライド			
アニオン性物質	乳酸	90	2.1	60.4
	コハク酸	118	3.2	63.5
	リンゴ酸	134	3.4	67.2
	酒石酸	150	3.6	69.3
	クエン酸	182	3.7	71.2